

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/078443 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: **A01N 25/34**

SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/02961**

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2002 (18.03.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 15 225.6 28. März 2001 (28.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Hanns-Peter** [DE/DE]; Hollweg 20, 51519 Odenthal (DE). **HANSEN, Olaf** [DE/DE]; Tannenweg 43, 40764 Langenfeld (DE). **GRUTTMANN, Horst** [DE/DE]; Jakob-Kaiser-Str. 3, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Erklärung gemäß Regel 4.17:

hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MOULDED BODIES MADE FROM THERMOPLASTICALLY-WORKABLE POLYURETHANES COMPRISING ACTIVE AGENTS FOR THE CONTROL OF PARASITES

A1 (54) Bezeichnung: WIRKSTOFFHALTIGE FORMKÖRPER AUF BASIS THERMOPLASTISCH VERARBEITBARER POLYURETHANE ZUR BEKÄMPFUNG VON PARASITEN

A3 (57) Abstract: The invention relates to novel moulded bodies made from thermoplastically-workable, biologically-degradable, aliphatic polyurethane elastomer mixtures containing active agents, which overwhelmingly comprise thermoplastic polyurethanes of high molecular weight and small amounts of thermoplastic polyurethanes of low molecular weight, the production thereof and the use thereof for the control of parasites on or in the vicinity of humans and animals.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer, biologisch abbaubarer aliphatischer Polyurethanelastomer-mischungen, die überwiegend aus thermoplastischen Polyurethanen mit hohen Molekulargewichten und geringen Mengen thermoplastischen Polyurethanen mit niedrigen Molekulargewichten bestehen, sowie deren Herstellung und Verwendung zur Bekämpfung von Parasiten auf, an und in der Umgebung von Menschen und Tieren.

WO 02/078443

Wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethane zur Bekämpfung von Parasiten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer, biologisch abbaubarer aliphatischer Polyurethanelastomermischungen, deren Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Parasiten auf, an und in der Umgebung von Menschen und Tieren. Die erfindungsgemäßen Formkörper können gegebenenfalls nach Gebrauch zur Bekämpfung
10 von pflanzenschädigenden Insekten auf Pflanzen dienen.

Formkörper, die Wirkstoffe zur Kontrolle von Schädlingen enthalten, sind bekannt. Sie basieren auf der langsamen Freisetzung von Wirkstoffen aus einer wirkstoffhaltigen Trägermatrix von Kunststoffen. In der Regel wird bei Formkörpern
15 in der Praxis fast ausschließlich PVC eingesetzt. Dies ist nicht erstaunlich. PVC ist preiswert und leicht zugänglich. Es ist auch in breiten Bereichen mit anderen Stoffen insbesondere Weichmachern mischbar. Diese Weichmacher haben bei wirkstoffhaltigen PVC-Körpern die Funktion, den Wirkstoff im Träger gelöst zu halten und ihn langsam an die Formkörperoberfläche zu transportieren. Dort
20 verdampft der Wirkstoff oder er wird zusammen mit dem Weichmacher von der Oberfläche abgerieben. Das Zusammenwirken der drei Komponenten PVC-Träger, Weichmacher und Wirkstoff bestimmt, ob und wie weit der Formkörper praktisch einsetzbar ist. Wird eine Komponente des Gesamtsystems geändert, lässt sich nicht mehr vorhersehen, ob das System in der Praxis noch wirkt. Dies trifft besonders zu,
25 falls der Weichmacher, dem ja beim Wirkstofftransport eine Schlüsselfunktion zukommt, geändert oder weggelassen wird.

Aus verschiedenen Gründen ist es wünschenswert, PVC als Trägermaterial zu ersetzen. Wirkstoffhaltige Formkörper auf Basis biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer Polymere wurden bereits in WO 98/19 532 beschrieben.
30

Praktisch verwendbare Formkörper müssen zahlreiche Eigenschaften in sich vereinen: Sie müssen ausreichende mechanische Stabilität und Flexibilität aufweisen, der Wirkstoff sollte in ausreichendem Masse abgegeben werden, die Wirkung sollte möglichst lang anhalten und die verbrauchten Formkörper sollten möglichst kostengünstig und umweltfreundlich entsorgt werden können.

5

Zur Herstellung der Formkörper im industriellen Maßstab werden Kunststoffe benötigt, die in ihrer Kristallisationstendenz so beschleunigt sind, dass extrudierbare, spritzbare und blasbare Produkte mit schneller Kristallisation beim Abkühlen erhalten werden.

10

Diese Forderung wird von den in WO 98/19 532 beschriebenen Polyesterurethan-Kunststoffen nicht in optimaler Weise erfüllt.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue wirkstoffhaltige Formkörper bereitzustellen, die nach den oben beschriebenen Verfahrensweisen auf bekannten Kunststoffverarbeitungsmaschinen herstellbar sind und gute Eigenschaften bei der Parasiten- und Schädlingsbekämpfung aufweisen.

20

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die im folgenden näher beschriebenen Mischungen aus lichtechten, thermoplastischen Polyurethanen zur Einarbeitung von Wirkstoffen und Weichmachern (als Carrier) vorzüglich geeignet sind, und dass diese Formulierungen auf herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsmaschinen in schnellen Zyklen verarbeitbar sind. Darüber hinaus wurde gefunden, dass die so erhaltenen Formkörper die Wirkstoffe gezielt in ausreichenden Dosierungen freisetzen, so dass sie zur Langzeitbekämpfung von Parasiten bei Warmblütern verwendet werden können.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind:

30

1. Formkörper enthaltend

- a) eine biologisch abbaubare Polyurethanelastomerforschung
- b) mindestens einen insektiziden und/oder akariziden Wirkstoff.
- c) Weichmacher

wobei die Polyurethanelastomerforschung a) aus

- 5 ai) 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen thermoplastischen Polyurethans (TPU Y) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol und
- aii) 2 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen aliphatischen thermoplastischen Polyurethans (TPU X) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol besteht.

10 2. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäß 1, bei dem man die

biologisch abbaubare Polyesterurethanelastomerforschung (TPU Y/TPU X) mit einem oder mehreren insektiziden und/oder akariziden Wirkstoff, dem Weichmacher und gegebenenfalls üblichen Zusätzen bei 100 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 180°C, vermischt und in üblicher Weise zu Formkörpern verarbeitet.

15 3. Verwendung der Formkörper gemäß 1, zur Bekämpfung von Parasiten bei

20 Warmblütern.

Biologisch abbaubare Polymere sind solche, die im Entwurf der Vorschrift DIN 54 900-1 beschriebenen Prüfbedingungen erfüllen.

Die Herstellung und Verwendung thermoplastischer Polyesterurethane als kompos-

25 tierbare Kunststoffe ist in EP-A 0 593 975 beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Mischungen biologisch abbaubarer thermoplastischer aliphatischer Polyurethane sind

Polyurethanelastomertermischungen bestehend aus 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen, thermoplastischen Polyurethans (TPU Y), gegebenenfalls unter Zugabe von Katalysatoren erhältlich aus

5 A) 100 bis 60 mol-%, bevorzugt 100 bis 80 mol-%, Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 0 bis 40 mol-%, bevorzugt 0 bis 20 mol-% anderen aliphatischen Diisocyanaten,

10 B) Polyolen, bevorzugt difunktionellen Polyesterdiolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 5000 g/Mol, vorzugsweise von 700 bis 4 200 g/Mol, und

15 C) Kettenverlängerern mit einem mittleren Molekulargewicht von 60 bis 500 g/Mol gegebenenfalls unter Zugabe von UV-Stabilisatoren D) in einer Menge von 0,4 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf [A) + B) + C)], und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen (F),

20 wobei das Äquivalenzverhältnis von A) zu B) zwischen 1,5 : 1,0 und 6,0 : 1,0 beträgt und wobei die Kennzahl (gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalentverhältnisse von Isocyanatgruppen und der Summe der Hydroxylgruppen aus Polyol und Kettenverlängerungsmittel) 95 bis 105 beträgt,

25 und 2 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen thermoplastischen Polyurethans (TPU X) erhältlich aus

 G) Hexamethylendiisocyanat (HDI),

30 H) Diolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 62 bis 300 g/Mol und

I) monofunktionellen Alkoholen als Kettenabbrecher mit einem Molekulargewicht von 32 bis 300 g/Mol,

5 wobei das Molverhältnis von G) zu H) zwischen 2:1 und 1,05:1, bevorzugt 1,7:1 bis 1,2:1 beträgt und wobei die Kennzahl (gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalentverhältnisse von Isocyanatgruppen aus G) und der Summe der Hydroxylgruppen aus H) und I) 99 bis 101 beträgt.

10 Bevorzugt hat das TPU Y ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol. Das TPU X hat vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol.

15 Besonders bevorzugt enthält das TPU Y 13 bis 21 Gew.-%, vorzugsweise 14 bis 18 Gew.-% Hartsegment (berechnet aus der eingesetzten Menge an Diisocyanat A) und Kettenverlängerer C), bezogen auf die Gesamtmasse TPU Y).

20 Die oben beschriebenen lichtstabilen, thermoplastischen Polyurethanelastomer-mischungen können hergestellt werden, indem B) und C) kontinuierlich oder dis- kontinuierlich gemischt werden und danach mit A) intensiv vermischt werden und vor, während oder bevorzugt nach der Reaktion der Komponenten A), B) und C) in einem Extruder das separat hergestellte TPU X zugegeben wird und das so erhaltene Produkt gegebenenfalls granuliert wird.

25 Bevorzugt wird das erfundungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Reaktion zur Herstellung des TPU Y in Gegenwart eines Katalysators kontinuierlich durchgeführt wird.

Die Herstellung des TPU X erfolgt vorzugsweise ohne Katalysator.

Die beschriebenen Polyurethanelastomer-mischungen eignen sich allgemein zur Herstellung von Formkörpern, Extrudaten, Folien und Spritzgussteilen. Die Polyurethanelastomer-mischungen können als sinterfähige und gut verlaufende Pulver hervorragend zur Herstellung von Flächengebilden und Hohlkörpern verwendet werden.

5

Als Diisocyanate A) können neben 1,6-Hexamethylendiisocyanat weitere aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt werden (vgl. Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie, Band 20, Makromolekulare Stoffe",

10 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587 - 1593). Beispiele sind Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-diisocyanat, Cyclohexan-1,3 und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 15 Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4`- und/oder -4,4`-diphenylmethandiisocyanat und Norbornan-Diisocyanate (z.B. US-A 3 492 330). Bevorzugt neben 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) sind cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1-Isocyanat-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) und Perhydro-2,4`- und/oder -4,4`-diphenylmethandiisocyanate (H₁₂MDI).

20

Gegebenenfalls können auch höherfunktionelle Isocyanate wie z.B. das Isocyanurat des HDI (Desmodur® N 3300, Bayer AG) oder das Trimere des IPDI (Desmodur® Z 4300, Bayer AG) mitverwendet werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass eine mittlere Funktionalität von zwei nicht wesentlich überschritten wird, damit die 25 Polyurethane thermoplastisch verarbeitet werden können. Gegebenenfalls müssen Reaktionspartner mit höherer Funktionalität durch Mitverwenden anderer Reaktionspartner mit einer niedrigeren Funktionalität als zwei wieder ausgeglichen werden. Hierfür geeignete monofunktionelle Isocyanate sind z.B. Stearylisocyanat und Cyclohexylisocyanat.

30

Als Komponente B) werden bevorzugt Polyesterpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 5 000 g/Mol, bevorzugt zwischen 700 und 4 200 g/Mol, eingesetzt.

5 Geeignete Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein, z.B. durch Halogenatome, substituiert
10 und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

15 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthal-
säureanhydrid, Endo-methylentetrahydrophthal-säureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebisglykolester.

20 Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Trimethylolpropan, Trimethylethan, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole, Di- und höhere Polypropylen-
glykole sowie Di- und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können
25 anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar. Es können jedoch auch die aus der Fettchemie bekannten hydroxyfunk-
tionellen Polyester wie z.B. Rizinusöl und dessen Umesterungsprodukte verwendet werden.

Gegebenenfalls können neben Polyesterdiolen andere Polyole eingesetzt werden zum Beispiel Polycarbonatdiole, Polyetherdiole und Gemische daraus.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können (DE-A 1 694 080, 2 221 751).

Neben den Polyesterpolyolen und den Polycarbonatdiolen können auch Gemische aus Polyetherpolyolen und Polyesterpolyolen und Gemische aus Polyetherpolyolen Polycarbonatdiolen mit jeweils einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 5 000 g/Mol, bevorzugt 700 und 4 200 g/Mol eingesetzt werden.

Geeignete Polyetherdiole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Popylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Diole, wie Ethylenglykol, 1,3 Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden.

Geeignete Polyetherdiole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofuran. Es können auch trifunktionelle Polyethether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die bifunktionellen Polyether, eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein thermoplastisch verarbeitbares

Produkt entsteht. Die im Wesentlichen linearen Polyetherdiole besitzen Molekulargewichte von 600 bis 5 000, bevorzugt von 700 bis 4 200 g/Mol. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind hydroxylgruppenhaltige Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans und Polyetherdiole auf Basis Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, z.B. Impact® Polyether der Fa. Bayer AG.

10 Besonders bevorzugt sind Polyester aus Adipinsäure, Butandiol, Hexandiol, und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 700 und 4 200 g/Mol.

15 Als Kettenverlängerungsmittel C) werden aliphatische Diole und/oder Diamine mit einem Molekulargewicht von 60 bis 500 g/Mol eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylen-glykol, Dipropylenglykol und insbesondere 1,4-Butandiol, oder (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. Isophorondiamin, Ethylendiamin, 1,2-Propylen-diamin, 1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylen-1,3-Diamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin. Geeignet sind auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und Hydroxyalkylenether des Hydrochinons. Es können auch Gemische der oben genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein thermoplastisch verarbeitetes Produkt entsteht. Besonders bevorzugt als Kettenverlängerer C) sind 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

25 Weiterhin können in geringen Mengen auch übliche monofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, z.B. als Kettenabbrecher oder Entformungshilfen.

Beispielhaft genannt seien Alkohole wie Oktanol und Stearylalkohol oder Amine wie Butylamin und Stearylamin.

Als Kettenverlängerer H) werden aliphatische Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 300 g/Mol eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandion und 1,2-Propan-diol. Besonders bevorzugt als Kettenverlängerer H) sind 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 20 Gew.-% Kettenverlängerer mit einem mittleren Molekulargewicht von 62 bis 300 g/Mol.

Ale Kettenabbrecher J) werden monofunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 32 bis 300 g/Mol eingesetzt, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol-1, Cyclohexanol und 1-Octadecanol.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren geht man vorzugsweise so vor, dass das Polyol/Polyolgemisch B) und der Kettenverlängerer C) kontinuierlich gemischt werden und danach mit dem Diisocyanat / Diisocyanatgemisch A) intensiv vermischt werden (One Shot-Verfahren) und vor, während oder bevorzugt nach der Reaktion dieser Komponenten zum TPU Y in einem Extruder das separat hergestellte niedermolekulare Additiv TPU X der Schmelze zugeführt wird und das so erhaltene Produkt gegebenenfalls granuliert wird.

Bevorzugt wird die Reaktion zum TPU Y, in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

Zur kontinuierlichen Mischung werden bevorzugt Statikmischer eingesetzt (vgl. DE-C 23 28 795).

Die erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polyurethane TPU Y können auch nach dem Prepolymererverfahren hergestellt werden, wobei zunächst das Diisocyanat/Diisocyanatgemisch mit dem Polyol/Polyolgemisch gemischt und unter Erhalt eines Prepolymeren zur Reaktion gebracht wird und danach die Kettenverlängerung kontinuierlich durchgeführt wird.

Vorzugsweise wird bei der kontinuierlichen Herstellung der thermoplastischen Polyurethane gemäß dem Extruder- oder Bandverfahren ein Katalysator eingesetzt. Geeignete Katalysatoren sind nach dem Stand der Technik bekannte und übliche 5 tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethyl-piperazin, 2-(Dimethylaminoethyl)-ether, Diazabicyclo-[2,2,2]-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndiakylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche.

10

Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- oder Zinnverbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist Dibutyl-zinndilaurat.

15

Neben den erfindungsgemäß verwendeten Reaktionskomponenten, UV-Stabilisatoren und Katalysatoren können auch weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Hitze und Verfärbung, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische Füllstoffe und Verstärkungsmittel, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden und die auch mit einer Schichte beaufschlagt sein können. Nähere Angaben über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, beispielsweise J. H. Saunders, K. C Frisch: „High Polymers“, Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Interscience Publishers 1962 bzw. 20 1964, R. Gächter, H. Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser Verlag, München 1989 oder DE-A-29 01 774.

25

Die Gleitmittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf A) + B) + C) zugesetzt. Die Antioxidationsmittel finden vorzugsweise in Mengen 30 von 0,1 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf A) + B) + C) Anwendung.

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Additivs TPU X erfolgt separat vorzugsweise in einer geeigneten Rührapparatur. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

5 Man legt Hexamethylendiisocyanat (HDI) G) vor und tropft zunächst den Kettenabbrecher I) bei erhöhter Temperatur zu. Nach erfolgter Reaktion (Abklingen der exothermen Reaktion) wird der Kettenverlängerer H) zudosiert und gegebenenfalls die Temperatur erhöht. Man röhrt so lange nach, bis die Schmelze NCO-frei ist (IR-Kontrolle). Im Allgemeinen arbeitet man in der Endphase der Reaktion bei 150 bis
10 200°C und wählt die Mengenverhältnisse so, dass auf ein mol des vorlegten Diisocyanats G) 0,5 bis 0,95 mol des Kettenverlängers H) zudosiert werden.

Die dünnflüssige Schmelze wird aus dem Reaktionsgefäß ausgegossen und erstarrt beim Abkühlen unter Kristallisation. Das Produkt wird zerkleinert und kann zusätzlich gemahlen werden.
15

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die dünnflüssige Schmelze auf einem Kühlband oder einer Kühlwalze abzulegen und nach dem Erstarren zu zerkleinern, zu granulieren und/oder zu mahlen.

20 Das erfindungsgemäß eingesetzte TPU Y wird bevorzugt kontinuierlich hergestellt, wobei das Polyol/Polyolgemisch B) und der Kettenverlängerer C) kontinuierlich gemischt werden (z.B. mittels Statikmischer) und dieses Gemisch mit HDI A) gemischt (z.B. mittels Statikmischer) und zur Reaktion gebracht wird. In einem weiteren Schritt wird das zweite von HDI verschiedene Diisocyanat (falls vorhanden) A) eingemischt. Die Einmischung des zweiten Diisocyanates kann z.B. durch Statikmischer, Rohrmischer oder auch im Extruder erfolgen. Man wählt die Mengenverhältnisse so, dass bevorzugt weiche, lichtstabile TPU Y erhalten werden, vorzugsweise mit 13 – 21 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 14 – 18 Gew.-% Hartsegmentanteilen. Das Hartsegment im TPU wird üblicherweise aus der eingesetzten Menge
25
30

Diisocyanat und Kettenverlängerer, bezogen auf die Gesamtmasse des TPU berechnet.

Das Polyol-Kettenverlängerer-Gemisch [B) + C)] und das Diisocyanat A) sollten vorzugsweise vor der Mischung einen Temperaturunterschied von < 20°C, bevorzugt < 10°C, besonders bevorzugt < 5°C aufweisen. Die absoluten Rohstoff-Temperaturen sollten vorzugsweise zwischen 60°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 120°C liegen. Das zweite von HDI verschiedene Diisocyanat A), soweit vorhanden, kann auch zuerst mit dem Polyol-Kettenverlängerer-Gemisch [B) + C)] zur Reaktion gebracht werden. Danach wird dann HDI A) eingemischt und ebenfalls zur Reaktion gebracht.

Die Zugabe des Additivs TPU X kann nach der Polymerisation durch Compoundierung oder auch während der Polymerisation erfolgen. Während der Polymerisation können auch Antioxidationsmittel und UV-Stabilisatoren zudosiert werden, die vorzugsweise vorher im Polyol B) gelöst werden. Es können aber auch Gleitmittel und Stabilisatoren beim Extruderverfahren, beispielsweise im zweiten Teil der Schnecke zugegeben werden.

Die beschriebenen lichtstabilen TPU-Blends können allgemein zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Extrudaten (z.B. Folien) und Spritzgießteilen eingesetzt werden. Des Weiteren können die erfindungsgemäßen TPU als sinterfähiges Pulver zur Herstellung von Flächengebilden und Hohlkörpern verwendet werden.

Die lichtstabilen Blends aus thermoplastischen Polyurethanelastomeren, bestehend aus 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen TPU Y bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol und 2 bis 20 Gew.-% eines separat hergestellten Additivs TPU X vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol zeichnen sich gegenüber früher bekannten Produkten durch eine ganze Reihe von vorteilhaften Eigenschaften aus:

1. Bei den erfindungsgemäßen Mischungen ist die Kristallisationstendenz so beschleunigt, dass extrudierbare, spritzbare und blasbare Produkte mit schneller Kristallisation beim Abkühlen erhalten werden. Die Kristallisation setzt in der Regel schon bei 140°C ein.
5
2. Die erfindungsgemäßen TPU-Mischungen besitzen gegenüber den nach dem Stand der Technik nicht modifizierten TPU einen abgesenkten MFI (melt flow index).
10
3. Die erfindungsgemäßen TPU-Mischungen besitzen gegenüber den TPU nach dem Stand der Technik einen erhöhten Wärmestand und einen erhöhten Elastizitätsmodul.
15
4. Durch die Abmischung des TPU Y mit dem TPU X wird die Härte der TPU-Mischung kaum verändert, so dass insgesamt weiche, lichtechte TPU-Mischungen mit vorzüglicher Verarbeitbarkeit aus der Schmelze und schneller Entformbarkeit erhalten werden.
20
5. Die erfindungsgemäßen, lichtstabilen TPU-Blends können auch in neuen Anwendungen zum Einsatz gelangen, z.B. nach Formulierung mit Wirkstoffen zur Bekämpfung von Parasiten auf, am oder in der Umgebung von Tieren.
25

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten einen oder mehrere insektizide und/oder akarizide Wirkstoffe.

Als Wirkstoffe für die erfindungsgemäßen Formkörper seien bevorzugt Insektizide, und/oder Akarizide, insbesondere Parasitizide zur Verwendung an Tieren genannt.
30 Zu den Insektiziden gehören Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten, phosphorhaltige Verbindungen wie Phosphor-

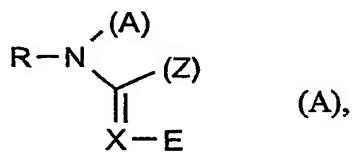
oder Phosphonsäureester, natürliche und synthetische Pyrethroide, Carbamate, Amidine, Juvenilhormone und juvenilhormonartige Substanzen. Weiterhin seien Arylpyrazolderivate genannt

5 Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten
sind bekannt z.B. aus Europäische Offenlegungsschriften Nr. 580 553, 464 830,
428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859,
235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 303 570, 302 833, 306 696,
189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389; Deutsche Offenlegungsschriften Nr.
10 3 639 877, 3 712 307; Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083,
63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072; US-Patent-
schriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404; PCT-Anmel-
dungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965; Französische Anmeldung Nr. 2 611 114; Brasi-
lianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

15

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen Verbindungen und ihre Herstellung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

20 Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt durch die allgemeine Formel (A) wieder-
geben



in welcher

25

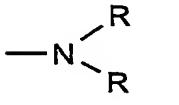
R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyolyl oder Heterocyclyl steht;

A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

5 E für einen elektronenziehenden Rest steht;

X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;

10 Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,



steht

oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

15 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (A), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Heterocyclyl.

20 Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

25 Als Alkyl seien genannt C₁₋₁₀-Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl, im Einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl seien genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

5 Als Heterocyclyl seien genannt Heterocyclen mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S insbesondere N als Heteroatomen. Im Einzelnen seien genannt Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

10 Als Heterocyclyl seien genannt Heterocyclmethyl, Heterocyclylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

15 Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methyl-ethyl-amino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie

Heteroarylarnino und Heteroarylalkylarnino wie Chlorpyridylarnino und Chlorpyridylmethylnino.

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Ge nannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkylen mit 1-4, insbesondere 1-2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können.

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Imidazolidin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Hexahydro-1,3,5-triazin, Hexahydroxodiazin, Morpholin genannt, die gegebenenfalls bevorzugt durch Methyl substituiert sein können.

E steht für einen elektronenentziehenden Rest, wobei insbesondere NO_2 , CN, Halogenalkylcarbonyl wie 1,5-Halogen-C₁₋₄-carbonyl, insbesondere COCl_3 genannt seien.

30

X steht für -CH= oder -N=

Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, -OR, -SR, -NRR, wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches

|
es gebunden ist und dem Rest $=\text{C}-$

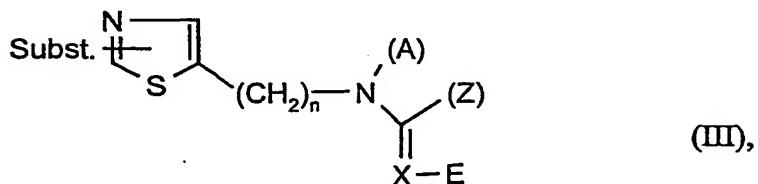
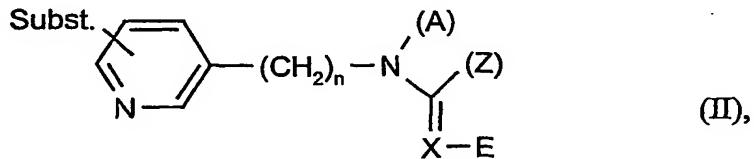
an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

15

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morphin und N-Methylpiperazin genannt.

20

Als ganz besonders bevorzugt erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) genannt:



in welchen

n für 1 oder 2 steht,

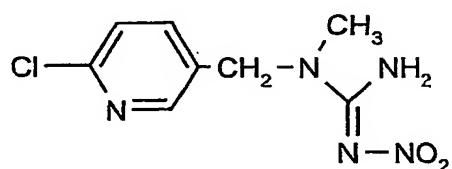
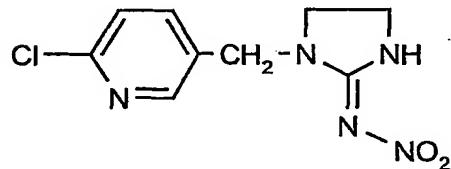
5

Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, insbesonders für Halogen, ganz
besonders für Chlor, steht,

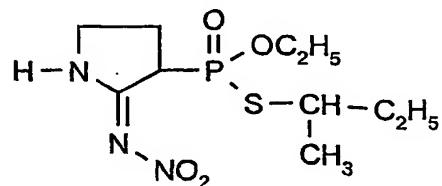
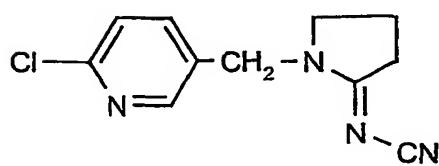
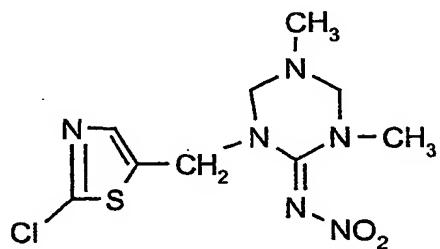
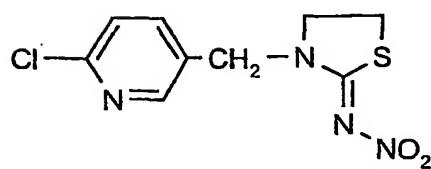
A, Z, X und E die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

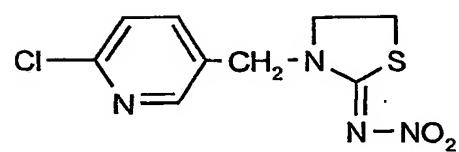
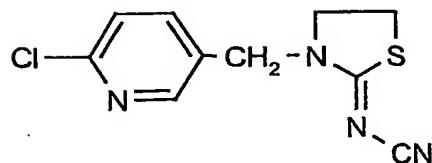
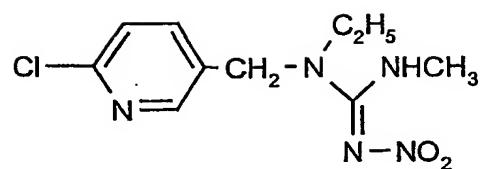
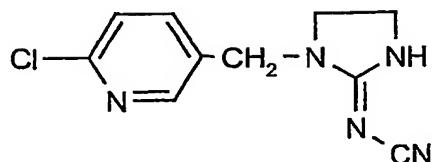
Im Einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:



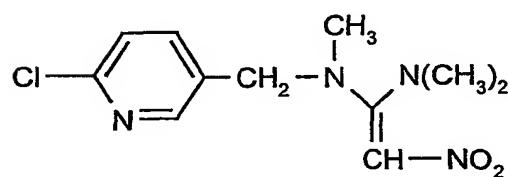
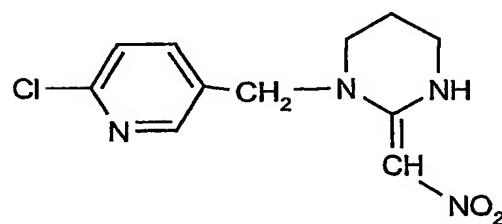
15



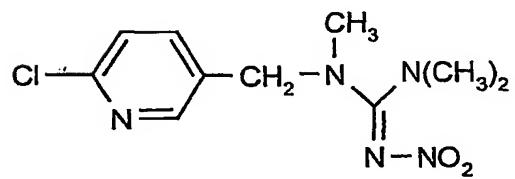
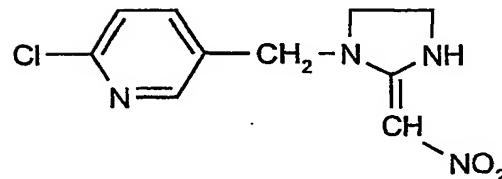
20



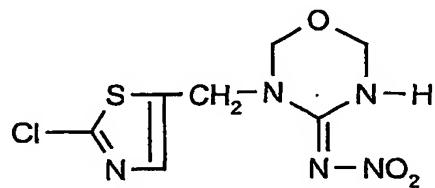
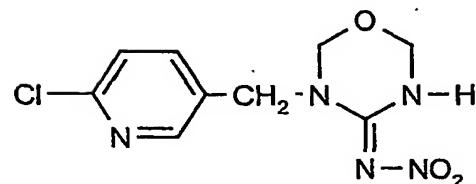
5

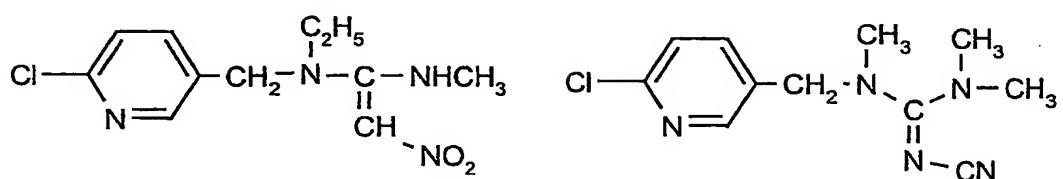
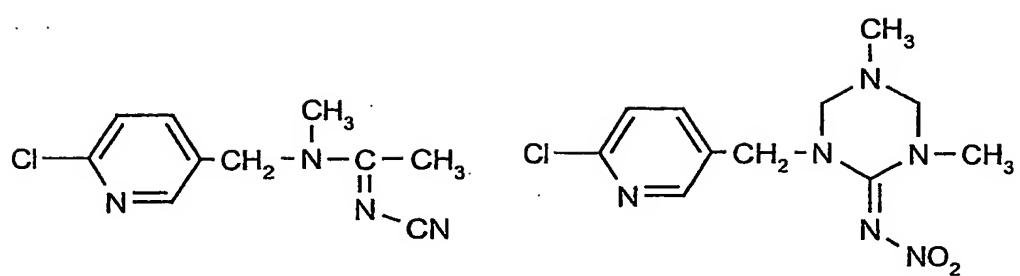


10

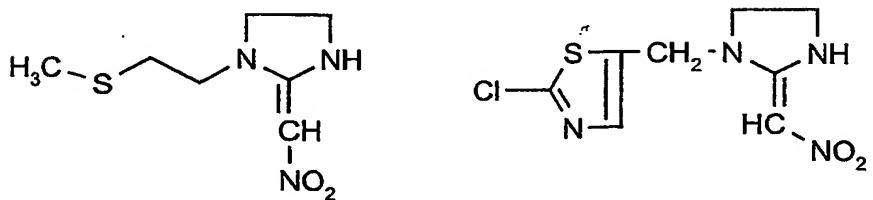
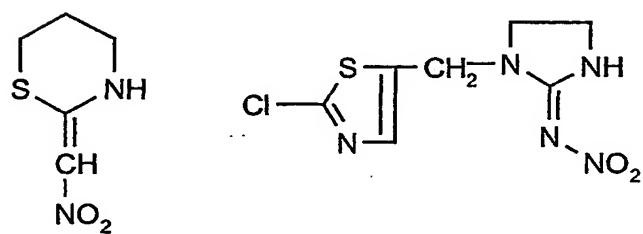


15

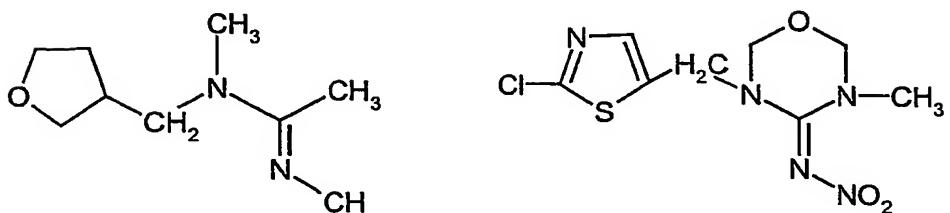


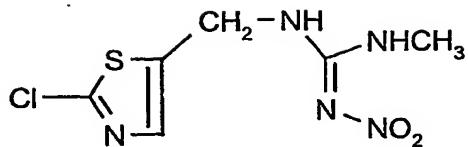


5



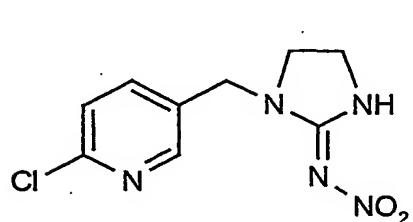
10



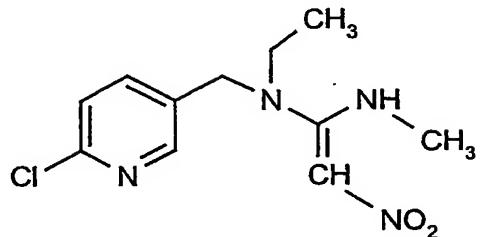


Ganz besonders hervorgehoben seien folgende Verbindungen:

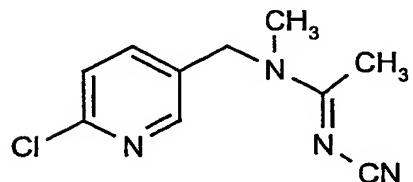
5



Imidacloprid



Nitenpyram



10

Acetamiprid

Zu den Phosphor- oder Phosphonsäureestern gehören:

0-Ethyl-0-(8-chinolyl)phenyl-thiophosphat (Quintiofos),

15

0,0-Diethyl-0-(3-chloro-4-methyl-7-coumarinyl)-thiophosphat (Coumaphos),

0,0-Diethyl-0-phenylglyoxylonitril-oxim-thiophosphat (Phoxim),

20

0,0-Diethyl-0-cyanochlorbenzaldoxim-thiophosphat (Chlorphoxim),

0,0-Diethyl-0-(4-bromo-2,5-dichlorophenyl)-phosphorothionat (Bromophos-ethyl),

0,0,0',0'-Tetraethyl-S,S'-methylene-di(phosphorodithionat) (Ethion),

2,3-p-Dioxanedithiol-S,S-bis(0,0-diethylphosphorodithionat,

5

2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyldiethylphosphat (Chlorfenvinphos),

0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-methylthiophenyl)-thionophosphorsäureester
(Fenthion).

10

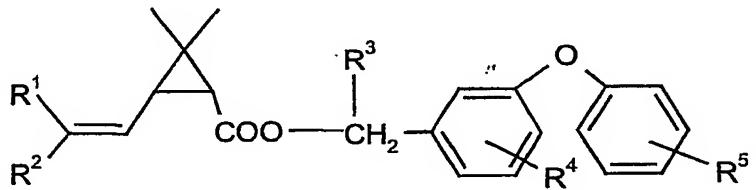
Zu den Carbamaten gehören:

2-Isopropoxyphenylmethylcarbamat (Propoxur),

15

1-Naphthyl-N-methylcarbamat (Carbaryl).

Zu den synthetischen Pyrethroiden zählen Verbindungen der Formel B



20

in welcher

R¹ und R² für Halogen, gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl stehen,

25

R³ für Wasserstoff oder CN steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht,

5 Bevorzugt sind synthetische Pyrethroide der Formel B in welcher

R¹ für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom steht,

R² für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, Trihalogenmethyl, Phenyl,
10 Chlorphenyl steht,

R³ für Wasserstoff oder CN steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Fluor steht,

15 R⁵ für Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind synthetische Pyrethroide der Formel B in welcher

20 R¹ für Chlor steht,

R² für Chlor, Trifluormethyl, p-Chlorphenyl steht,

R³ für CN steht,

25 R⁴ für Wasserstoff oder Fluor steht,

R⁵ für Wasserstoff steht.

30 Insbesondere seien Verbindungen der Formel B genannt in welcher

R¹ für Chlor steht,

R² für Chlor oder p-Chlorphenyl steht,

5 R³ für CN steht,

R⁴ für Fluor in 4-Stellung steht,

R⁵ für Wasserstoff steht.

10

Im Einzelnen seien genannt:

3-[2-(4-Chlorphenyl)-2-chlorvinyl]-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäure [(α -cyano-4-fluor-3-phenoxy)-benzyl]-ester (Flumethrin),

15

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure- α -cyano(4-fluor-3-phenoxy)-benzylester (Cyfluthrin) und seine Enantiomere und Stereoisomere,

20

α -Cyano-3-phenoxybenzyl(+)-cis, trans-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Deltamethrin),

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure- α -cyano-3-phenoxybenzylester (Cypermethrin),

25

3-Phenoxybenzyl(+)-cis, trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Permethrin),

α -(p-Cl-phenyl)-isovaleriansäure- α -cyano-3-phenoxy-benzylester (Fenvalerate),

30

2-Cyano-3-phenoxybenzyl-2-(2-chlor- α , α , α -trifluor-p-toluidino)-3-methylbutyrat (Flualinate).

Zu den Amidinen gehören:

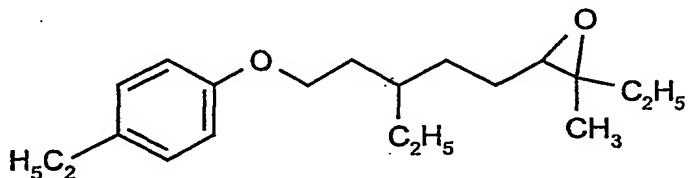
5 3-Methyl-2-[2,4-dimethyl-phenylimino]-thiazolin

2-(4-Chlor-2-methylphenylimino)-3-methylthiazolidin

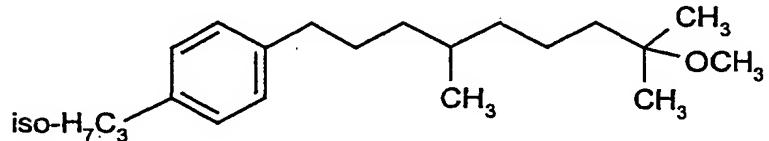
2-(4-Chlor-2-methylphenylimino)-3-(isobutyl-1-enyl)-thiazolidin

10 1,5-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-3-methyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien (Amitraz).

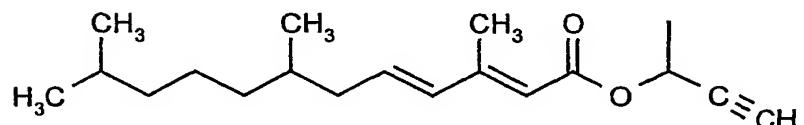
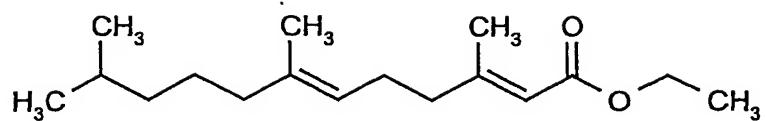
15 Zu den Juvenilhormonen oder juvenilhormonartigen Substanzen gehören substituierte Diarylether, Benzoylharnstoffe und Triazinderivate. Zu den Juvenilhormonen und juvenilhormonartigen Substanzen gehören insbesondere Verbindungen der folgenden Formeln:



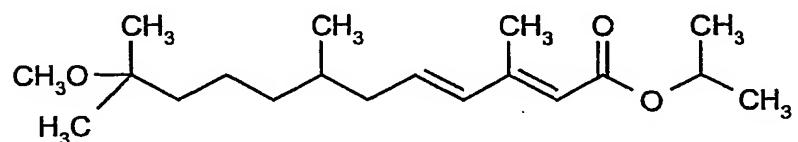
20



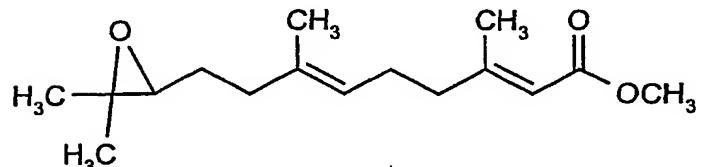
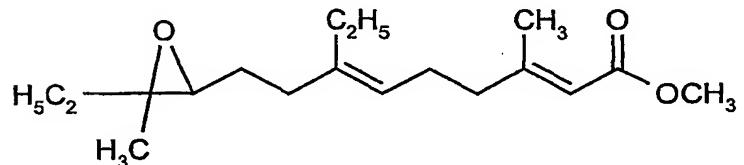
- 28 -



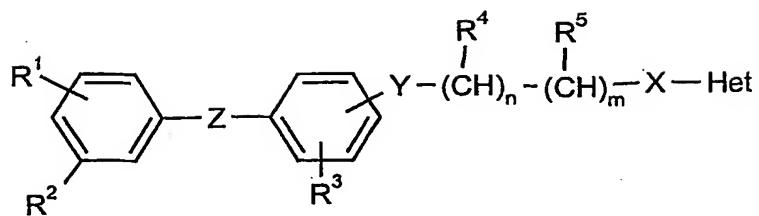
5



10



15 Zu den substituierten Diarylethern gehören insbesondere substituierte Alkoxydiphenylether oder -diphenylmethane der allgemeinen Formel C



wobei

5 R^1 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Dioxyalkylen, Dioxyhalogenalkylen, CN, NO_2 , Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Hydroxyalkoxy steht,

10 R^2 für die bei R^1 angegebenen Reste steht,

10 R^3 für die bei R^1 angegebenen Reste steht,

15 R^4 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Halogen steht,

15 R^5 für die bei R^4 angegebenen Reste steht,

20 Het für gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht, das nicht über das Heteroatom an den übrigen Rest gebunden ist,

20 X, Y unabhängig voneinander für -O-, -S- stehen

25 Z für -O-, -S-, -CH₂-, -CHCH₃-, -C(CH₃)₂- steht,

25 m und n unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 stehen ihre Summe aber gleich oder größer 2 ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel C

in welcher

5 R¹ Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Chlor,
 Fluor steht

R² für Wasserstoff steht.

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl steht.

10 R^4 für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^5 für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder Wasserstoff steht,

15 Het für Pyridyl oder Pyridazinyl steht die gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Methyl, NO₂, Methoxy, Methylmercapto,

X für O steht,

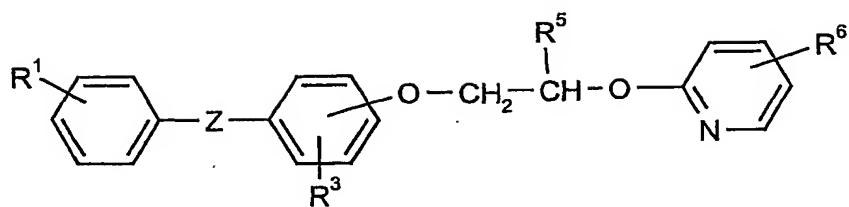
20 Y für O steht,

Z für O, CH₂ oder -C(CH₃)₂- steht,

m für 1 steht

25 n für 1 steht.

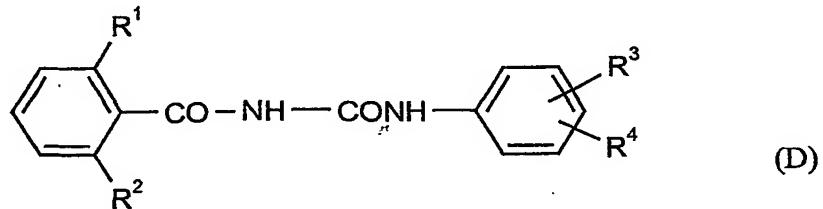
Im Einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:



| R¹ | R³ | R⁵ | R⁶ | Z |
|----------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| H | H | CH ₃ | H | O |
| H | H | CH ₃ | 2-Cl | O |
| 5-F | H | CH ₃ | H | O |
| H | H | CF ₃ | H | O |
| H | H | C ₂ H ₅ | H | O |
| H | H | H | H | O |
| H | H | CH ₃ | H | CH ₂ |
| H | H | CH ₃ | H | C(CH ₃) ₂ |

Zu den Benzoylhamstoffen gehören Verbindungen der Formel (D):

5



wobei

10 R¹ für Halogen steht,

R² für Wasserstoff oder Halogen steht,

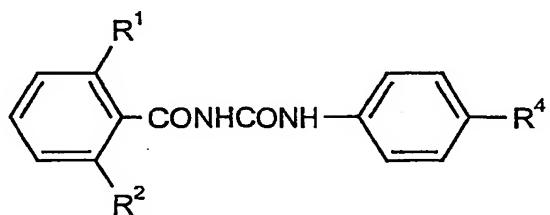
R³ für Wasserstoff, Halogen oder C₁₋₄-Alkyl steht,

15

R^4 für Halogen, 1-5-Halogen-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, 1-5-Halogen-C₁₋₄-alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, 1-5-Halogen-C₁₋₄-alkylthio, Phenoxy oder Pyridyloxy die gegebenenfalls substituiert sein können durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl, 1-5-Halogen-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, 1-5-Halogen-C₁₋₄-alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, 1-5-Halogen-C₁₋₄-alkylthio.

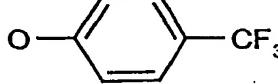
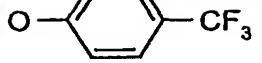
5

Insbesondere seien genannt:

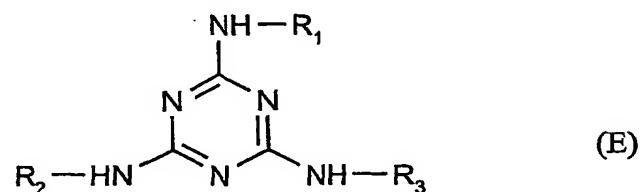


10

| R^1 | R^2 | R^4 |
|-------|-------|------------------|
| H | Cl | CF ₃ |
| Cl | Cl | CF ₃ |
| F | F | CF ₃ |
| H | F | CF ₃ |
| H | Cl | SCF ₃ |
| F | F | SCF ₃ |
| H | F | SCF ₃ |
| H | Cl | OCF ₃ |
| F | F | OCF ₃ |
| H | F | OCF ₃ |
| F | F | O- |

| R^1 | R^2 | R^4 |
|-------|-------|---|
| F | F |  |
| F | F |  |

Zu den Triazinen gehören Verbindungen der Formel (E)



5

worin

R_1 für Cyclopropyl oder Isopropyl steht;

10 R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkylcarbonyl, Cyclopropylcarbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylcarbamoyl, C_1 - C_{12} -Alkylthiocarbamoyl oder C_2 - C_6 -Alkenylcarbamoyl bedeutet; und

15 R_3 für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopropyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkylcarbonyl, Cyclopropylcarbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylcarbamoyl, C_1 - C_{12} -Alkylthiocarbamoyl oder C_2 - C_6 -Alkenylcarbamoyl steht und deren Säureadditionssalze, die für Warmblüter untoxisch sind.

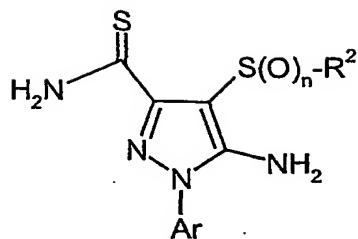
Insbesondere seien genannt:

| R₁ | R₂ | R₃ |
|----------------------|----------------------|---|
| Cyclopropyl | H | H |
| Cyclopropyl | H | CH ₃ |
| Cyclopropyl | H | C ₂ H ₅ |
| Cyclopropyl | H | C ₃ H ₇ -n |
| Cyclopropyl | H | C ₄ H ₉ -n |
| Cyclopropyl | H | C ₅ H ₁₁ -n |
| Cyclopropyl | H | C ₆ H ₁₃ -n |
| Cyclopropyl | H | C ₇ H ₁₅ -n |
| Cyclopropyl | H | C ₈ H ₁₇ -n |
| Cyclopropyl | H | C ₁₂ H ₂₅ -n |
| Cyclopropyl | H | CH ₂ -C ₄ H ₉ -t |
| Cyclopropyl | H | CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅ |
| Cyclopropyl | H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| Cyclopropyl | Cl | C ₂ H ₅ |
| Cyclopropyl | Cl | C ₆ H ₁₃ -n |
| Cyclopropyl | Cl | C ₈ H ₁₇ -n |
| Cyclopropyl | Cl | C ₁₂ H ₂₅ -n |
| Cyclopropyl | H | Cyclopropyl |
| Cyclopropyl | H | COCH ₃ |
| Cyclopropyl | H | COCH ₃ · HCl |
| Cyclopropyl | H | COC ₂ H ₅ · HCl |
| Cyclopropyl | H | COC ₂ H ₅ |
| Cyclopropyl | H | COC ₃ H ₇ -n |
| Cyclopropyl | H | COC ₃ H ₇ -i |
| Cyclopropyl | H | COC ₄ H ₉ -t · HCl |
| Cyclopropyl | H | COC ₄ H ₉ -n |

| R_1 | R_2 | R_3 |
|-------------|-------------------|--------------------|
| Cyclopropyl | H | $COC_6H_{13}-n$ |
| Cyclopropyl | H | $COC_{11}H_{23}-n$ |
| Cyclopropyl | $COCH_3$ | COC_2H_5 |
| Cyclopropyl | COC_3H_7-n | $COC_6H_{13}-n$ |
| Cyclopropyl | $COCH_3$ | COC_3H_7-n |
| Cyclopropyl | COC_2H_5 | COC_3H_7-n |
| Cyclopropyl | H | CO Cyclopropyl |
| Cyclopropyl | CO Cyclopropyl | CO Cyclopropyl |
| Cyclopropyl | $COCH_3$ | $COCH_3$ |
| Isopropyl | H | H |
| Isopropyl | H | $COCH_3$ |
| Isopropyl | H | COC_3H_7-n |
| Cyclopropyl | H | $CONHCH_3$ |
| Cyclopropyl | H | $CONHC_3H_7-i$ |
| Cyclopropyl | $CONHCH_3$ | $CONHCH_3$ |
| Cyclopropyl | H | $CSNHCH_3$ |
| Cyclopropyl | H | $CONHCH_2CH=CH_2$ |
| Cyclopropyl | $CONHCH_2CH=CH_2$ | $CONHCH_2CH=CH_2$ |
| Cyclopropyl | $CSNHCH_3$ | $CSNHCH_3$ |

Arylpyrazolderivate mit insektizider Wirkung werden z.B. in WO 98/24 769 oder in EP-A-295 117 offenbart, auf die genannten Dokumente wird ausdrücklich Bezug genommen.

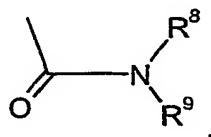
Bevorzugt seien Thiocarbamoyl-Derivate der Formel (F) genannt (vgl. WO 98/24 769)



in welcher

5 Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, Methoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Iminomethyl, Cyano, Methylthio oder die Gruppierung

10



worin

15 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl stehen,

15

substituiertes Phenyl oder Pyridyl .

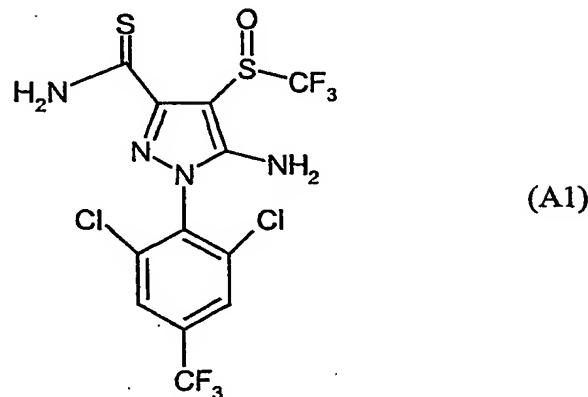
20 R² für Halogenalkyl, Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl steht, besonders bevorzugt für (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom oder (C₂-C₄)-Halogenalkinyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht,

25

n für 0, 1 oder 2 steht.

Als ganz besonders bevorzugtes Beispiel sei die Verbindung der Formel (A1)

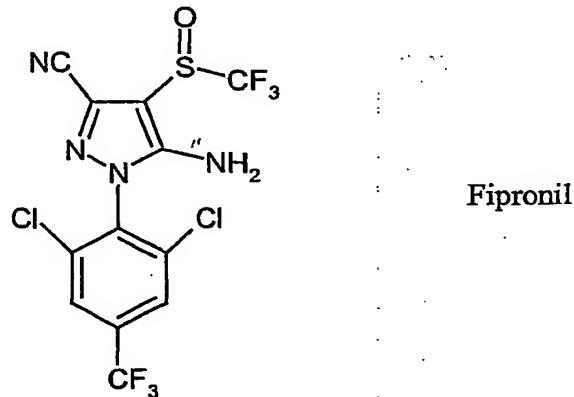
5



genannt.

Als weiteres Beispiel für ein besonders bevorzugtes Arylpyrazol sei auf die in EP-A-295 117 offenbarte Verbindung Fipronil der Formel

10



verwiesen.

15 Besonders hervorgehoben seien die Wirkstoffe mit den common names Propoxur, Cyfluthrin, Flumethrin, Pyriproxyfen, Methoprene, Diazinon, Amitraz, Fenthion, Imidacloprid sowie die Arylpyrazole der Formel (A1) und Fipronil.

Die Wirkstoffe können in den Formkörpern allein oder in Mischung untereinander vorliegen.

Die Wirkstoffe liegen in den Formkörpern in Konzentrationen von jeweils 0,1 bis 5 20 Gew.-% vor, bevorzugt jeweils 1 bis 10 Gew.-%. Der Gesamtanteil an Wirkstoff bzw. Wirkstoffmischung ist nicht höher als 30 Gew.-%, bevorzugt nicht höher als 25 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten gegebenenfalls Weichmacher. Weichmacher für biologisch abbaubare Polymere, die zur Anwendung am Tier geeignet sind, gehören beispielsweise zu den Stoffklassen: Glycerinestern, Citronensäure-10 estern, Milchsäureester, Glycerin, Myristinsäureester, Adipinsäureester und gegebenenfalls Phthalsäureester.

15 Die Weichmacher liegen in den Formkörpern in Konzentrationen von max. 40 Gew.-% vor, bevorzugt zwischen 0 und 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können weiterhin die für Kunststoffe üblichen Additive enthalten. Übliche Additive sind beispielsweise Pigmente, Stabilisatoren, 20 Fließmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel und Füllstoffe.

Beispiele für übliche Additive sind:

1. Antioxidantien, dazu gehören

25 1.1 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol.

1.2 Alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenyl.

5

1.3 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).

10

1.4 Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexyl-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptopbutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Di-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Di-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert.butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

15

20

25

1.5 Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptopessigsäure-isoctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phos-

30

phonsäure-dioctadecylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, Calcium-Salz.

1.6 Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

5

1.7 Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)- propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethylisocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

10

1.8 Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol; Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxyalsäurediamid.

15

20 1.9 Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

25 2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel, dazu gehören

30 2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.-butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis-(α , α -dimethylbenzyl)-Derivat.

2.2 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

5 2.3 Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoësäuren, wie z.B. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoësäure-hexadecylester.

10 2.4 Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester beziehungsweise -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester beziehungsweise -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

15 2.5 Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethylamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyl-dithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzyl-phosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketonoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

20 2.6 Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-

1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraacbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon).

5 2.7 Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.butyl-oxanilid Gemische von o-und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

10

15 3. Metalldesaktivatoren, wie z.B., N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid.

20 4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tri-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Di-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetra-kis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyl-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan.

25 5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thiodipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercapto-benzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecylsulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

30

6. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiseitigen Mangans.

5 7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

10 8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert.Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

15 9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

20 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper können die verschiedenen Bestandteile nach bekannten Mischverfahren trocken gemischt und nach bekannten Strangpress- oder Spritzgussverfahren formgepresst werden.

25 Weiterhin ist es möglich, die einzelnen Komponenten durch Lösen in einem gemeinsamen Lösemittel zu mischen und anschließend in einem geeigneten Nichtlösemittel zu fällen oder die Lösung über Eindampfextruder vom Lösemittel zu befreien. Bei der Fällung wird die Lösung bevorzugt durch eine Düse in ein Fällbad gepresst, das entstehende koagulierende Material als Fäden abgezogen (Nassspinnverfahren). Bevorzugt wird die Fällung mittels der bekannten Trocken- und Nassspinnverfahren

30 durchgeführt.

Die Wahl des Verarbeitungsverfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper richtet sich technisch grundsätzlich nach den rheologischen Eigenschaften des Formkörpermaterials und der Form des gewünschten Gebildes. Die Verarbeitungsverfahren können nach der Verarbeitungstechnologie oder nach der Art der Formgebung eingestellt werden. Bei der Verfahrenstechnologie kann man die Verfahren nach den bei ihnen durchlaufenen rheologischen Zuständen unterteilen. Danach kommen für viskose Formkörpermaterialien Gießen, Pressen, Spritzen und Auftragen und für elastoviskose Polymere Spritzgießen, Strangpressen (Extrudieren), Kalandrieren, Walzen und gegebenenfalls Kneten in Frage. Nach Art der Formgebung eingeteilt, lassen sich die erfindungsgemäßen Formkörper durch Gießen, Tauchen, Pressen, Spritzgießen, Extrudieren, Kalandrieren, Prägen, Biegen, Tiefziehen, Spinnen etc. herstellen.

Diese Verarbeitungsverfahren sind bekannt und bedürfen keiner näheren Erklärung.

15 Formkörper gemäß vorliegender Erfindung sind Halsbänder, Halsbandanhänger (Medaillons), Ohr-, Schwanz-, Fußbänder, Armbänder, Ohrmarken, Folien, Abziehfolien, Klebestreifen, Streifen, Platten, Granulate. Bevorzugt genannt seien Halsbänder und Medaillons.

20 Die Formkörper dienen zur Bekämpfung von Parasiten auf bzw. an Warmblütern und in deren Umgebung.

25 Der Begriff Warmblüter umfasst insbesondere den Menschen sowie Haus-, Hobby- und Nutztiere.

Zu den Haus-, Hobby- und Nutztieren gehören Säugetiere wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Hunde, Katzen.

30 Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formkörper bei Hunden und Katzen eingesetzt.

Zu den Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Solenopotes spp., Pediculus spp., Pthirus spp.;

5 aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Eomenacanthus spp., Menacanthus spp., Trichodectes spp., Felicola spp., Damalinea spp., Bovicola spp.;

aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Culex spp., Simulium spp., Phlebotomus spp., Chrysops spp., Tabanus spp., Musca spp., Hydrotaea spp.,

10 Muscina spp., Haematobosca spp., Haematobia spp., Stomoxys spp., Fannia spp., Glossina spp., Lucilia spp., Calliphora spp., Auchmeromyia spp., Cordylobia spp., Cochliomyia spp., Chrysomyia spp., Sarcophaga spp., Wohlfartia spp., Gasterophilus spp., Oesteromyia spp., Oedemagena spp., Hypoderma spp., Oestrus spp., Rhinoestrus spp., Melophagus spp., Hippobosca spp..

15

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides spp., Echidnophaga spp., Ceratophyllus spp. und Pulex spp..

Aus der Ordnung der Metastigmata z.B. Hyalomma spp., Rhipicephalus spp.,

20 Boophilus spp., Amblyomma spp., Haemaphysalis spp., Dermacentor spp., Ixodes spp., Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp.;

aus der Ordnung der Mesostigmata z.B. Dermanyssus spp., Ornithonyssus spp., Pneumonyssus spp..

25

Aus der Ordnung der Prostigmata z.B. Cheyletiella spp., Psorergates spp., Myobia spp., Demodex spp., Neotrombicula spp.;

aus der Ordnung der Astigmata z.B. Acarus spp., Myocoptes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Neoknemidocoptes spp. Cytodites spp., Laminosioptes spp..

30

Ein weiterer Vorteil der erfundungsgemäßen Formkörper besteht darin, dass er nach Gebrauch granuliert und gemahlen werden und das dabei erhaltene Material zur Bekämpfung Pflanzenschädigender Insekten auf dem Gebiet der Landwirtschaft oder des Garten- und Zierpflanzenanbaus eingesetzt werden.

5

Zu den Schädlingen, die auf den genannten Gebieten vorkommen, gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

10 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

15 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*,

20 *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*,

Trialeurodes vaporariorum, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*

ribis, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,

Phylloxera vastatrix, *Pemphigus spp.*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon*

25 *humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix*

cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*

lugens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.* *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,

30 *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella*

maculipennis, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*

Bucculatrix thurberiella, Phylloconistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp.,
Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis
flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella,
Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,
5 Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia
podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona
magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica,
Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,
10 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes
chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis,
Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp.,
Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus
15 hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp.,
Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra
zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,
Monomorium pharaonis, Vespa spp.

20 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,
Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypopbosca spp.,
Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio
hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
25 Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

In den folgenden Beispielen werden insektizide Formkörper und ihre Herstellung auf
30 Basis biologisch abbaubarer Polymerer angegeben, die die Erfindung erläutern sol-
len, ohne sie einzuschränken:

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen in der Weise vor, dass man die Komponenten in den gewünschten Mengen in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt und dann unter Rühren oder Kneten auf Temperaturen zwischen 100°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C erhitzt. Die dabei entstehende pastöse Masse oder flüssige Mischung kann nach den für thermoplastisch verarbeitbare polymere üblichen Methoden mit Hilfe von Düsen, Pressen oder anderen geeigneten Vorrichtungen in Formkörper oder Folien überführt werden.

Beispiele

Beispiel 1 (TPU X)

84 g (0,5 mol) Hexamethylendiisocyanat wurden vorgelegt und bei 80 bis 90 °C
5 werden innerhalb von 1 Stunde 18,4 g (0,4 mol) Ethanol (Kettenabbrecher) zugetropft. Anschließend tropfte man innerhalb von 1 Stunde 27 g (0,3 mol) 1,4-Butandiol ein. Dabei wurde die Temperatur bis auf 160 °C gesteigert. Es wurde bei 160 °C nachgerührt (ca. 30 Minuten), bis die Schmelze kein NCO mehr enthielt (IR-Spektroskopie). Nach dem Ausgießen auf ein Teflonblech erstarrte die Schmelze sehr
10 schnell. Der Schmelzpunkt betrug 150 bis 156 °C.

Beispiel 2 (TPU Y)

216,68 g (0,127 mol) eines Polyesters aus Adipinsäure sowie 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol (im Molverhältnis 0,65 : 0,35) mit einem durchschnittlichen
15 Molekulargewicht von 1706 g/mol und 2 Gew.-% OH-Gruppen und 107,16 g (0,054 mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1984 g/mol und 1,7 Gew.-% OH-Gruppen wurden gemischt und 30 Minuten bei 120 °C und 15 mbar getrocknet. Das Gemisch wurde unter Stickstoff auf 160 °C erhitzt und nacheinander 8,91 g (0,099 mol) 1,4-
20 Butandiol und 47,12 g (0,28 mol) Hexamethylendiisocyanat zugegeben. Die Reaktion war exotherm und erwärmte sich bis auf 180 °C. 10 Minuten nach Isocyanat-Zugabe wurde die Schmelze auf ein Teflonblech gegossen und 20 Stunden im Trockenschrank bei 80 °C nachgeheizt. Das Produkt war NCO-frei (IR-Spektroskopie). Man erhielt auf diese Weise ein weiches, lichtstables TPU Y mit
25 einer Shore-A Härte von ca. 72 (Prüfmethode DIN 53505).

Beispiel 3 ((TPU-Blend)

1900 g des TPU Y aus Beispiel 2 wurden mit 100 g des TPU-X aus Beispiel 1 nach Zerkleinern zu unregelmäßigen Granulaten trocken vorgemischt und auf einem Laborextruder HZSK der Firma HAAKE bei 120 – 140 °C homogenisiert. Der aus dem Extruder austretende Strang wurde nach Unterwasserkühlung mittels Stranggranulierung zu ca. 2 mm langen Zylindergranulat aufgearbeitet und anschließend im Vakuumtrockenschrank 1 h bei 60 °C getrocknet.

Beispiel 4

10

Man arbeitete wie im Beispiel 3 beschrieben, nur mit dem Unterschied, dass 750 g des TPU Y aus Beispiel 2 mit 50 g des TPU X aus Beispiel 1, 100 g Imidacloprid, 50 g Flumethrin und 50 g Phathalsäurediylester zur Homogenisierung auf dem Extruder eingesetzt wurden. Der Extruder war mit einer Flachdüse versehen mit einer Öffnung von 170 x 2 mm. Der aus dem Extruder austretende Flachstrang wurde im Luftstrom abgekühlt. Auf diese Weise wurden Endlosbänder erhalten, die zum Test auf Versuchstiere als Halsbänder angepasst wurden.

Beispiel 5

20

Man arbeitete wie im Beispiel 4 beschrieben, nur mit dem Unterschied, dass 750 g des TPU Y aus Beispiel 2 mit 50 g des TPU X aus Beispiel 1, 100 g Imidacloprid, 50 g Flumethrin und 50 g Triacetin zur Homogenisierung auf dem Extruder eingesetzt wurden. Der Extruder war mit einer Rundlochdüse von 2 mm Durchmesser versehen und der aus dem Extruder austretende Strang wurde nach Luftkühlung mittels Stranggranulierung zu ca. 2 mm langen Zylindergranulat aufgearbeitet und anschließend im Vakuumtrockenschrank 1 h bei 40 °C getrocknet.

Durch Wiederaufschmelzen des Granulats werden auf Spritzgußmaschinen je nach verwendeter Spritzgußform, Bänder oder Medaillons zum Einsatz auf, am oder in der Umgebung von Warmblütern erhalten.

5 **Beispiel 6**

10 200 g des gemäß Beispiel 5 erhaltenen Granulats werden in eine heizbare Presse eingefüllt und die Mischung bei 120 °C und 200 bar innerhalb von 2 Minuten zu einer 1 mm dicken Prüfplatte verpresst. Ein 180 x 50 x 1 mm Streifen wurde offen gelagert, die freigesetzten Wirkstoffe von Zeit zu Zeit mit Methanol von der Oberfläche gewischt und quantitativ über HPLC bestimmt.

mg Imidacloprid/Flumethrin

W = Wochen [Lagerzeit]

| nach 8 W | 10 W | 12 W | 14 W | 16 W |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 36,5/4,72 | 35,7/6,69 | 21,3/5,95 | 17,4/6,98 | 10,3/9,30 |

15

| nach 18 W | 20 W | 22 W | 24 W | 26 W |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 9,54/5,88 | 8,40/5,52 | 8,37/6,34 | 7,17/5,80 | 7,83/6,40 |

Wirksamkeitsversuche

Zur Durchführung von Wirksamkeitsversuchen gegen Flöhe und Zecken wurden Hunde mit Halsbändern gemäß dem Beispiel 4 behandelt. Die Behandlung erfolgte über die Befestigung eines Formkörpers in Form eines Halsbandes (ca. 1,4cm breiter Streifen) am Hals der Tiere. Die Streifen wurden möglichst eng (mit einem fingerbreit Zwischenraum) an den Hals der Tiere angepasst. Die Medaillons (Beispiel 5) wurden perforiert und an einem normalen, nicht mit Wirkstoff beladenen Halsband befestigt. Das Medaillon wurde so plaziert, dass es im vorderen Halsbereich Kontakt mit dem Fell des Tieres hatte.

10

Beispiel A: Wirksamkeit gegen Flöhe (*Ctenocephalides felis*) am Hund

An den Tagen -4 und -1 werden Hunde mit ca. 100 adulten, nüchternen *Ctenocephalides felis* pro Hund infestiert. Dabei werden die Flöhe auf den Nacken des Tieres ausgebracht.

Am Tag 0 wird der Infestationserfolg am Hund überprüft, indem am wachen Tier nach Flöhen gesucht wird. Die Zahl der lebenden Flöhe wird protokolliert.

20 Nach der Zählung der Flöhe werden die Tiere behandelt. Die Hunde der Kontrollgruppe werden nicht behandelt. Die zu prüfenden Arzneimittel werden den Tieren als Halsband oder als Medaillon verabreicht. Halsbänder und Medaillon verbleiben am Tier bis zum Versuchsende am Tag 170. Es wird pro Tier jeweils nur 1 Halsband oder 1 Medaillon appliziert. Es werden nur klinisch gesunde Tiere verwendet.

25

Am Tag 1 und Tag 2 werden alle Hunde auf lebende Flöhe überprüft. Die Ergebnisse werden in den Rohdaten festgehalten.

30 An den Tagen 14, 28, 56, 84, 112, 140 und 168 werden alle Hunde mit ca. 100 adulten, nüchternen *Ctenocephalides felis* pro Hund reinfestiert. Jeweils einen und

zwei Tage nach Reinfestation werden alle Hunde auf lebende Flöhe kontrolliert. Die Ergebnisse werden in den Rohdaten protokolliert.

5 Für die Berechnung der Wirksamkeit wird eine modifizierte Formel nach Abbott benutzt:

$$\text{Wirksamkeit \%} = \frac{\text{Ø Anzahl Flöhe KG} - \text{Ø Anzahl Flöhe BG}}{\text{Ø Anzahl Flöhe KG}} \times 100$$

10 Mit Flumethrin und Imidacloprid in dem Formulierungsbeispiel 4 als Halsband und in dem Formulierungsbeispiel 5 als Medaillon appliziert, können Wirksamkeiten >90% gegen *Ctenocephalides felis* über 3-6 Monate erzielt werden.

Beispiel B: Wirksamkeit gegen Zecken (*Rhipicephalus sanguineus*) am Hund

15 Am Tag -1 werden Hunde mit 2% Rompun® (Bayer AG, Wirkstoff: Xylazinhydrochlorid) (0,1ml/kg Körpergewicht) sediert. Nachdem alle Hunde sediert sind (nach ca. 10-15 Minuten) werden sie in Transportboxen überführt und 50 *Rhipicephalus sanguineus* (25♀, 25♂) pro Hund auf den Nacken des Tieres ausgebracht. Die Tiere werden nach ca. 1 ½ Stunden wieder aus der Transportkiste in 20 den Käfig gesetzt.

25 Am Tag 0 wird der Infestationserfolg am Hund überprüft, indem am wachen Tier nach Zecken gesucht wird. Intensiv wird dabei gesucht im Kopf- und Ohrenbereich inkl. Ohrenfalte, im Bereich des Nackens, am Unterbauch, an der Unterbrust, an der seitlichen Flanke sowie zwischen den Zehen und an den Gliedmaßen. Die Zahl der angesogenen lebenden Zecken wird protokolliert. Tote Zecken werden entfernt.

Nach der Zählung der Zecken werden die Tiere behandelt. Die Hunde der Kontrollgruppe werden nicht behandelt. Die zu prüfenden Arzneimittel werden den Tieren als Halsband oder als Medaillon verabreicht. Halsbänder und Medaillon verbleiben am Tier bis zum Versuchsende am Tag 170. Es wird pro Tier jeweils nur 1 Halsband oder 1 Medaillon appliziert. Es werden nur klinisch gesunde Tiere verwendet.

Am Tag 1 und Tag 2 werden alle Hunde auf lebende und tote angesogene Zecken überprüft. Die Ergebnisse werden in den Rohdaten festgehalten. Am Tag 2 werden alle lebenden und toten Zecken vom Hund entfernt.

10

An den Tagen 14, 28, 56, 84, 112, 140 und 168 werden alle Hunde mit jeweils 50 *Rhipicephalus sanguineus* (25♀, 25♂) pro Hund reinfestiert. Jeweils einen und zwei Tage nach Reinfestation werden alle Hunde auf lebende und tote angesogene Zecken kontrolliert. Die Ergebnisse werden in den Rohdaten protokolliert. Am 2ten Tag nach Reinfestation werden alle lebenden und toten Zecken vom Hund entfernt.

Für die Berechnung der Wirksamkeit wird eine modifizierte Formel nach Abbott benutzt:

$$\text{Wirksamkeit \%} = \frac{\text{Ø Anzahl Zecken KG} - \text{Ø Anzahl Zecken BG}}{\text{Ø Anzahl Zecken KG}} \times 100$$

20

KG: Kontrollgruppe

BG: Behandlungsgruppe

Mit Flumethrin und Imidacloprid in dem Formulierungsbeispiel 4 als Halsband und in dem Formulierungsbeispiel 5 als Medaillon appliziert, können Wirksamkeiten >85% gegen *Rhipicephalus sanguineus* über 3-6 Monate erzielt werden.

Patentansprüche**1. Formkörper enthaltend**

5 a) eine biologisch abbaubare Polyurethanelastomerforschung
 b) mindestens einen insektiziden und/oder akariziden Wirkstoff.
 c) Weichmacher
 wobei die Polyurethanelastomerforschung a) aus
 ai) 80 bis 98 Gew.-% eines aliphatischen thermoplastischen Polyurethans
10 (TPU Y) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
 20 000 g/Mol bis 100 000 g/Mol und
 aii) 2 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen aliphatischen thermo-
 plastischen Polyurethans (TPU X) mit einem zahlenmittleren
 Molekulargewicht von 462 g/Mol bis 6 000 g/Mol besteht.

15 2. Verfahren zur Herstellung der Formkörper gemäß Anspruch 1, bei dem man
 die biologisch abbaubare Polyurethanelastomerforschung (TPU Y/TPU X)
 mit einem oder mehreren insektiziden und/oder akariziden Wirkstoff, dem
 Weichmacher und gegebenenfalls üblichen Zusätzen bei 100 bis 200°C,
20 bevorzugt 120°C bis 180°C, vermischt und in üblicher Weise zu Formkörpern
 verarbeitet.

25 3. Verwendung der Formkörper gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Para-
 siten bei Warmblütern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N25/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | WO 98 19532 A (MUELLER HANNS PETER ;BAYER AG (DE); GRUTTMANN HORST (DE); HACKEMUE) 14 May 1998 (1998-05-14) cited in the application page 3, line 18 -page 8, line 32; examples 8-11 --- | 1-3 |
| A | DE 27 15 596 A (BAYER AG) 19 October 1978 (1978-10-19) the whole document --- | 1-3 |
| A | US 4 543 247 A (VON BITTERA MIKLOS ET AL) 24 September 1985 (1985-09-24) the whole document --- | 1-3 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2002

Date of mailing of the International search report

16/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Donovan-Beermann, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02961

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | EP 0 470 467 A (BAYER AG) 12 February 1992 (1992-02-12) page 3, line 2 -page 3, line 6 page 23, line 27 page 24, line 56 -page 27, line 39 _____ | 1-3 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02961

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 98 19532 A (MUELLER HANNS PETER ;BAYER AG (DE); GRUTTMANN HORST (DE); HACKEMUE) 14. Mai 1998 (1998-05-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 18 -Seite 8, Zeile 32; Beispiele 8-11 --- | 1-3 |
| A | DE 27 15 596 A (BAYER AG) 19. Oktober 1978 (1978-10-19) das ganze Dokument --- | 1-3 |
| A | US 4 543 247 A (VON BITTERA MIKLOS ET AL) 24. September 1985 (1985-09-24) das ganze Dokument --- | 1-3 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Donovan-Beermann, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02961

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|------------|---|--|
| WO 9819532 | A | 14-05-1998 | DE 19645919 A1 AU 729212 B2 AU 5314198 A BR 9712898 A WO 9819532 A2 EP 0936857 A2 JP 2001504873 T NZ 335601 A US 6239192 B1 | 14-05-1998 25-01-2001 29-05-1998 21-03-2000 14-05-1998 25-08-1999 10-04-2001 31-08-2001 29-05-2001 |
| DE 2715596 | A | 19-10-1978 | DE 2715596 A1 AU 3473778 A BE 899138 A CA 1096303 A1 FR 2386254 A1 GB 1568945 A JP 53126059 A JP 63017802 B KE 3087 A US 4189467 A | 19-10-1978 11-10-1979 02-07-1984 24-02-1981 03-11-1978 11-06-1980 02-11-1978 15-04-1988 07-11-1980 19-02-1980 |
| US 4543247 | A | 24-09-1985 | DE 3039881 A1 AT 12448 T AU 547632 B2 AU 7665381 A DE 3169707 D1 DK 464581 A , B, EP 0050782 A1 ES 506400 D0 ES 8206959 A1 JP 1719517 C JP 4006376 B JP 57096650 A | 27-05-1982 15-04-1985 31-10-1985 29-04-1982 09-05-1985 23-04-1982 05-05-1982 01-09-1982 01-12-1982 14-12-1992 05-02-1992 16-06-1982 |
| EP 0470467 | A | 12-02-1992 | DE 4025345 A1 AT 111298 T AU 656141 B2 AU 8153491 A CA 2048543 A1 DE 59102918 D1 DK 470467 T3 EP 0470467 A2 ES 2061136 T3 JP 4229125 A KR 202152 B1 US 5266324 A ZA 9106295 A | 13-02-1992 15-09-1994 27-01-1995 13-02-1992 11-02-1992 20-10-1994 13-02-1995 12-02-1992 01-12-1994 18-08-1992 15-06-1999 30-11-1993 27-05-1992 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02961

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 470 467 A (BAYER AG) 12. Februar 1992 (1992-02-12) Seite 3, Zeile 2 -Seite 3, Zeile 6 Seite 23, Zeile 27 Seite 24, Zeile 56 -Seite 27, Zeile 39 _____ | 1-3 |

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02961

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| WO 9819532 | A | 14-05-1998 | DE | 19645919 A1 | | 14-05-1998 |
| | | | AU | 729212 B2 | | 25-01-2001 |
| | | | AU | 5314198 A | | 29-05-1998 |
| | | | BR | 9712898 A | | 21-03-2000 |
| | | | WO | 9819532 A2 | | 14-05-1998 |
| | | | EP | 0936857 A2 | | 25-08-1999 |
| | | | JP | 2001504873 T | | 10-04-2001 |
| | | | NZ | 335601 A | | 31-08-2001 |
| | | | US | 6239192 B1 | | 29-05-2001 |
| DE 2715596 | A | 19-10-1978 | DE | 2715596 A1 | | 19-10-1978 |
| | | | AU | 3473778 A | | 11-10-1979 |
| | | | BE | 899138 A | | 02-07-1984 |
| | | | CA | 1096303 A1 | | 24-02-1981 |
| | | | FR | 2386254 A1 | | 03-11-1978 |
| | | | GB | 1568945 A | | 11-06-1980 |
| | | | JP | 53126059 A | | 02-11-1978 |
| | | | JP | 63017802 B | | 15-04-1988 |
| | | | KE | 3087 A | | 07-11-1980 |
| | | | US | 4189467 A | | 19-02-1980 |
| US 4543247 | A | 24-09-1985 | DE | 3039881 A1 | | 27-05-1982 |
| | | | AT | 12448 T | | 15-04-1985 |
| | | | AU | 547632 B2 | | 31-10-1985 |
| | | | AU | 7665381 A | | 29-04-1982 |
| | | | DE | 3169707 D1 | | 09-05-1985 |
| | | | DK | 464581 A, B, | | 23-04-1982 |
| | | | EP | 0050782 A1 | | 05-05-1982 |
| | | | ES | 506400 D0 | | 01-09-1982 |
| | | | ES | 8206959 A1 | | 01-12-1982 |
| | | | JP | 1719517 C | | 14-12-1992 |
| | | | JP | 4006376 B | | 05-02-1992 |
| | | | JP | 57096650 A | | 16-06-1982 |
| EP 0470467 | A | 12-02-1992 | DE | 4025345 A1 | | 13-02-1992 |
| | | | AT | 111298 T | | 15-09-1994 |
| | | | AU | 656141 B2 | | 27-01-1995 |
| | | | AU | 8153491 A | | 13-02-1992 |
| | | | CA | 2048543 A1 | | 11-02-1992 |
| | | | DE | 59102918 D1 | | 20-10-1994 |
| | | | DK | 470467 T3 | | 13-02-1995 |
| | | | EP | 0470467 A2 | | 12-02-1992 |
| | | | ES | 2061136 T3 | | 01-12-1994 |
| | | | JP | 4229125 A | | 18-08-1992 |
| | | | KR | 202152 B1 | | 15-06-1999 |
| | | | US | 5266324 A | | 30-11-1993 |
| | | | ZA | 9106295 A | | 27-05-1992 |